

Rec'd PCT/PTO 23 JUN 2005

PCT/JP03/12777

10/540688 10.03

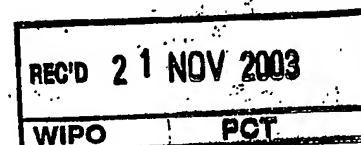
日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 1月10日

出願番号  
Application Number: 特願2003-004685  
[ST. 10/C]: [JP 2003-004685]



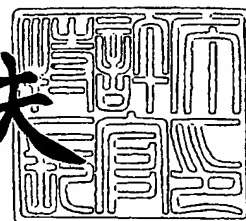
出願人  
Applicant(s): 株式会社日鉱マテリアルズ

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3092109

【書類名】 特許願

【整理番号】 TU150110A2

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 14/00

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱  
                                マテリアルズ磯原工場内

    【氏名】 山越 康廣

【特許出願人】

    【識別番号】 591007860

    【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ

【代理人】

    【識別番号】 100093296

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小越 勇

    【電話番号】 0357771662

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 064194

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9907962

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ニッケル合金スパッタリングターゲット

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ニッケルにタンタルを 0.5～10 at% 含有することを特徴とするニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項 2】 ニッケルにタンタルを 1～5 at% 含有することを特徴とするニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項 3】 ガス成分を除く不可避不純物が 100 wt ppm 以下であることを特徴とする請求項 1～2 に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項 4】 ガス成分を除く不可避不純物が 10 wt ppm 以下であることを特徴とする請求項 1～2 に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項 5】 酸素が 50 wt ppm 以下、窒素、水素及び炭素がそれぞれ 10 wt ppm 以下であることを特徴とする請求項 1～4 のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項 6】 酸素が 10 wt ppm 以下であることを特徴とする請求項 1～5 のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項 7】 ターゲットの初透磁率が 50 以上であることを特徴とする請求項 1～6 のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項 8】 ターゲットの最大透磁率が 100 以上であることを特徴とする請求項 1～7 のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項 9】 ターゲットの平均結晶粒径が 80  $\mu$ m 以下であることを特徴とする請求項 1～8 に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項 10】 再結晶温度～950°C で最終熱処理を行うことを特徴とする請求項 1～9 のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、熱的に安定なシリサイド (NiSi) 膜の形成が可能であり、またターゲットへの塑性加工性が良好である、特にゲート電極材料 (薄膜) の製造に有用なニッケル合金スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、ゲート電極材料としてシリサイドプロセスによるNiSi膜の利用が注目されている。ニッケルはコバルトに比べてシリサイドプロセスによるシリコンの消費量が少なくシリサイド膜を形成することができるという特徴がある。また、NiSiはコバルトシリサイド膜と同様に、配線の微細化による細線抵抗の上昇が起り難いという特徴がある。

このようなことから、ゲート電極材料として高価なコバルトに替えてニッケルを使用することが考えられる。

しかし、NiSiの場合は、より安定相であるNiSi<sub>2</sub>へ相転移し易く、界面ラフネスの悪化と高抵抗化する問題がある。また、膜の凝集や過剰なシリサイド化が起り易いという問題もある。

#### 【0003】

従来、ニッケルシリサイド等の膜を用いるものとして、NiあるいはCo膜の上にTiNなどの金属化合物膜をキャップしてアニールすることによって、シリサイド膜形成時に酸素と反応して絶縁膜を形成してしまうことを防止する技術がある。この場合、酸素とNiが反応して凹凸のある絶縁膜が形成されるのを防ぐために、TiNが使用されている。

凹凸が小さいとNiSi膜とソース/ドレイン拡散層の接合までの距離が長くなるので、接合リークを抑制できるとされている。他にキャップ膜としてはTiC、TiW、TiB、WB<sub>2</sub>、WC、BN、AlN、Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、CaN、Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、VB<sub>2</sub>、VC、ZrN、ZrBなどが示されている (特許文献1参照)。

#### 【0004】

また従来技術では、NiSiはシリサイド材料中でも非常に酸化され易くNiSi膜とSi基板との界面領域には凹凸が大きく形成され、接合リークが生じる

という問題があることが指摘されている。

この場合、Ni膜上にキャップ膜としてTiN膜をスパッタし、かつこれを熱処理することによりNiSi膜の表面を窒化させる提案がなされている。これによってNiSiが酸化されるのを防ぎ、凹凸の形成を抑制することを目的としている。

しかし、TiNをNi上に堆積して形成したNiSi上の窒化膜は薄いため、バリア性を長時間保つことは難しいという問題がある。

そこで窒素ガスを添加した混合ガス（2.5～10%）雰囲気中でシリサイド膜を形成することにより、シリサイド膜のラフネスを40nm以下、粒径200nm以上とする提案がある。さらにNi上にTi、W、TiNx、WNxのうち一つをキャップすることが望ましいとする。

この場合、窒素ガスを含まないアルゴンガスのみでNiをスパッタし、続いてTiNのキャップ膜をスパッタした後、NイオンをNi膜中にイオン注入することによってNi膜中にNを添加してもよいということが示されている（特許文献2参照）。

#### 【0005】

また、従来技術として半導体装置とその製造方法が開示され、第一金属：Co、Ni、Pt又はPdと、第二金属：Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta又はCrの組合せが記述されている。実施例では、Co-Tiの組合せがある。

コバルトは、チタンに比べてシリコン酸化膜を還元させる能力が低く、コバルトを堆積する際にシリコン基板やポリシリコン膜表面に存在する自然酸化膜が存在する場合はシリサイド反応が阻害される。さらに耐熱性がチタニウムシリサイド膜より劣り、シリサイドプロセス終了後の層間膜用のシリコン酸化膜の堆積時の熱で、コバルトダイシリサイド（CoSi<sub>2</sub>）膜が凝集して抵抗が上昇してしまう問題があるということが示されている（特許文献3参照）。

#### 【0006】

また、従来技術として、「半導体装置の製造方法」の開示があり、シリサイド形成の際のオーバーグロースによる短絡を防止するために、コバルトあるいはニッケルにチタン、ジルコニウム、タンタル、モリブデン、ニオブ、ハフニウム及

びタングステンより選択された金属との非晶質合金層を形成する技術が示されている。この場合、コバルトの含有量 50～75 at%、Ni<sub>40</sub>Zr<sub>60</sub>の実施例があるが、非晶質膜とするために合金の含有量が多い（特許文献 4 参照）。

**【0007】****【特許文献 1】**

特開平 7-38104 号公報

**【特許文献 2】**

特開平 9-153616 号公報

**【特許文献 3】**

特開平 11-204791 号公報 (USP 5989988)

**【特許文献 4】**

特開平 5-94966 号公報

**【0008】**

上記のように、開示されている従来技術については、いずれも成膜プロセスに関するものでありスパッタリングターゲットに関するものではない。

また、従来の高純度ニッケルとしては、ガス成分を除いて～4N程度であり酸素は 100ppm 程度と高いものであった。

このような従来 of ニッケルを基としたニッケル合金ターゲットを作製したところ、塑性加工性が悪く品質の良いターゲットを作製することが出来なかった。またスパッタの際にパーティクルが多く、ユニフォーミティも良くないという問題があった。

**【0009】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、熱的に安定なシリサイド (NiSi) 膜の形成が可能であり、膜の凝集や過剰なシリサイド化が起り難く、またスパッタ膜の形成に際してパーティクルの発生が少なく、ユニフォーミティも良好であり、さらにターゲットへの塑性加工性に富む、特にゲート電極材料 (薄膜) の製造に有用なニッケル合金スパッタリングターゲット及びその製造技術を提供することを目的としたものである。

。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

上記問題点を解決するため、高純度ニッケルに特殊な金属元素を添加することにより、熱的に安定したシリサイド (NiSi) 成膜が可能であり、スパッタリングの際にパーティクルの発生が少なく、ユニフォームティも良好であり、さらに塑性加工性に富むターゲットを製造できるとの知見を得た。

## 【0011】

この知見に基づき、本発明は

1. ニッケルにタンタルを 0.5～10 at% 含有することを特徴とするニッケル合金スパッタリングターゲット
2. ニッケルにタンタルを 1～5 at% 含有することを特徴とするニッケル合金スパッタリングターゲット
3. ガス成分を除く不可避不純物が 100 wtppm 以下であることを特徴とする上記 1～2 に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
4. ガス成分を除く不可避不純物が 10 wtppm 以下であることを特徴とする上記 1～2 に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
5. 酸素が 50 wtppm 以下、窒素、水素及び炭素がそれぞれ 10 wtppm 以下であることを特徴とする上記 1～4 のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
6. 酸素が 10 wtppm 以下であることを特徴とする上記 1～5 のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
7. ターゲットの初透磁率が 50 以上であることを特徴とする上記 1～6 のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
8. ターゲットの最大透磁率が 100 以上であることを特徴とする上記 1～7 のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
9. ターゲットの平均結晶粒径が 80  $\mu$ m 以下であることを特徴とする上記 1～8 に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
10. 再結晶温度～950°C で最終熱処理を行うことを特徴とする上記 1～9 のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲットの製造方法

を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明のターゲットは、粗Ni（～4N程度）を電解精製にて、金属不純物成分を除去したのち、EB溶解にてさらに精製して高純度ニッケルインゴットとし、このインゴットと高純度タンタルを真空溶解して高純度ニッケル合金インゴットを作製する。

真空溶解に際しては、水冷銅製坩堝を用いたコールドクルーシブル溶解法が適している。この合金インゴットを鍛造、圧延などの工程で板状にして、最終的に再結晶温度（約500℃）～950℃で熱処理することによりターゲットを作製する。この代表的な高純度ニッケルターゲットの分析値を表1に示す。

【0013】



【表 1】

元素	(wtppm)	元素	(wtppm)
Li	<0.001	Ag	<0.01
Be	<0.001	Cd	<0.01
B	0.02	In	<0.05
F	<0.01	Sn	0.2
Na	<0.01	Sb	<0.01
Mg	0.57	Te	<0.01
Al	0.14	I	<0.01
Si	2.7	Cs	<0.01
P	<0.01	Ba	<0.005
S	0.02	La	<0.005
Cl	<0.01	Ce	<0.005
K	<0.01	Pr	<0.005
Ca	<0.01	Nd	<0.005
Sc	<0.001	Sm	<0.005
Ti	0.24	Eu	<0.005
V	0.01	Gd	<0.005
Cr	0.02	Tb	<0.005
Mn	0.12	Dy	<0.005
Fe	1	Ho	<0.005
Co	0.66	Er	<0.005
Ni	Matrix	Tm	<0.005
Cu	0.13	Yb	<0.005
Zn	<0.01	Lu	<0.005
Ga	<0.01	Hf	<0.01
Ge	<0.05	Ta	10.01
As	<0.01	W	0.02
Se	<0.01	Re	<0.01
Br	<0.05	Os	<0.01
Rb	<0.005	Ir	<0.01
Sr	<0.005	Pt	0.07
Y	<0.005	Au	<0.01
Zr	<0.01	Hg	<0.01
Nb	0.2	Tl	<0.01
Mo	0.03	Pb	0.04
Ru	<0.01	Bi	<0.005
Rh	<0.01	Th	<0.0001
Pd	<0.01	U	<0.0001
		H	<10
		C	<10
		N	<10
		O	<10

注: H, C, N, O と Ta を除いて GDMS 分析による

注: Ta は wt% である

注: &lt; は測定限界以下を意味する

## 【0014】

タンタルの添加量は 0.5 ~ 1.0 at%、より好ましくは 1 ~ 5 at% とする。  
。添加量が少なすぎると、ニッケル合金層の熱安定が向上しない。添加量が多す

ぎると、膜抵抗が大きくなりすぎて適当でないばかりか、金属間化合物の量が多くなり塑性加工が困難となって、スパッタ時のパーティクルも多くなるという問題がある。

本発明のタンタル添加ニッケル合金を用いてスパッタリングし、さらにこのスパッタ成膜を窒素雰囲気中で加熱した後、XRD回折法により結晶構造の変化温度を測定したところ、タンタルの添加により50～90℃の相変化温度が向上し、明らかな熱安定性が確認できた。

#### 【0015】

スパッタリングの際のパーティクル発生を減少させ、ユニフォーミティを良好にするために、ガス成分を除く不可避不純物を100wtppm以下とすることが望ましい。より好ましくはガス成分を除く不可避不純物を10wtppm以下とする。

また、ガス成分もパーティクル発生を増加させる要因となるので、酸素50wtppm以下、より好ましくは10wtppm以下、窒素、水素及び炭素をそれぞれ10wtppm以下とするのが望ましい。

#### 【0016】

ターゲットの初透磁率が50以上（好ましくは100程度）、さらには最大透磁率100以上にすることがスパッタ特性に対して重要である。

再結晶温度以上（約500℃）～950℃で最終熱処理を行い実質的な再結晶組織とする。熱処理温度が500℃未満であると十分な再結晶組織が得られない。また、透磁率及び最大透磁率の向上も無い。

本発明のターゲットにおいては、多少の未再結晶の存在は特性に影響しないが、多量の存在は好ましくない。ターゲットの平均結晶粒径が80μm以下であることが望ましい。

950℃を超える最終熱処理は、平均結晶粒径を粗大化させるので好ましくない。平均結晶粒径が粗大化すると、結晶粒径のばらつきが大きくなり、ユニフォーミティの低下となる。

#### 【0017】

##### 【実施例及び比較例】

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

#### 【0018】

(実施例 1-1 ～ 実施例 3-2)

粗Ni (～4N程度) を電解精製にて、金属不純物成分を除去したのち、EB溶解にてさらに精製して高純度ニッケルインゴットとし、このインゴットと高純度タンタルを真空溶解して高純度ニッケル合金インゴットを作製した。真空溶解に際しては、水冷銅製坩堝を用いたコールドクルーシブル溶解法を用いた。

この合金インゴットを鍛造、圧延などの工程で板状にして、最終的に500～950°Cで熱処理することによりターゲットを作製した。

ターゲットの製造条件であるTa量、純度、酸素含有量、熱処理温度の条件並びにターゲット及び成膜特性である初透磁率、最大透磁率、平均結晶粒径、結晶粒径のばらつき、パーティクル量、ユニフォーミティを表2に示す。

表2に示すように、実施例1シリーズはTa量が1.68at%、実施例2シリーズはTa量が3.48at%、実施例3シリーズはTa量が7.50at%である。

#### 【0019】

【表2】

	Ta量 (at%)	純度	酸素 (wtppm)	熱処理条件 (°C) × 1hr	初透磁率	最大透磁率	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	ばらつき (%)	パーティクル ( $0.3\mu\text{m}$ 以上/ $\text{in}2$ )	ユニフォーマミティ (%3 $\sigma$ )
実施例1-1	1.88	5N	35	500	62	103	未再結晶あり	-	23	8
実施例1-2	1.68	5N	25	600	103	142	未再結晶あり	-	18	11
実施例1-3	1.68	5N	<10	650	121	165	17.3	9.6	15	7
比較例1-1	1.68	3N5	80	650	118	161	7.1	8.2	113	5
比較例1-2	1.68	4N	75	650	115	167	8.5	7.6	103	3
比較例1-3	1.68	5N	<10	300	18	47	再結晶しない	-	20	7
比較例1-4	1.68	5N	<10	450	23	63	未再結晶あり	-	18	18
比較例1-5	1.68	5N	<10	1000	141	189	244	57	15	14
実施例2-1	3.48	5N	<10	750	67	118	未再結晶あり	-	17	11
実施例2-2	3.48	5N	<10	800	102	156	12.7	18	9	6
実施例2-3	3.48	5N	<10	850	112	163	53.2	21	12	13
実施例2-4	3.48	5N	<10	930	121	165	73.4	27	15	11
比較例2-1	3.48	3N5	<10	300	11	29	再結晶しない	-	47	8
比較例2-2	3.48	4N	<10	650	16	59	未再結晶あり	-	55	21
比較例2-3	3.48	5N	<10	1050	125	166	153	43	16	23
比較例2-4	3.48	5N	<10	1150	124	172	146	51	19	27
実施例3-1	7.50	5N	<10	900	67	123	46	11	37	15
実施例3-2	7.50	5N	<10	950	75	131	68	19	42	13
比較例3-1	7.50	5N	<10	600	13	41	未再結晶あり	-	43	26
比較例3-2	7.50	5N	<10	1250	81	135	213	33	51	21

## 【0020】

Ta量、純度、酸素含有量、熱処理温度の条件が本発明の範囲にある実施例1-1~1-3、実施例2-1~2-4、実施例3-1~3-2は、初透磁率50以上、最大透磁率100以上、平均結晶粒径80 $\mu$ m以下、結晶粒径のばらつきが小さく、パーティクル量(0.3 $\mu$ m以上/in<sup>2</sup>)も少なく、ユニフォーミティ(%、3 $\sigma$ )も小さな値となっている。

そして、本実施例のタンタル添加ニッケル合金を用いてスパッタリングし、さらにこのスパッタ成膜を窒素雰囲気中で加熱した後、XRD回折法により結晶構造の変化温度を測定したところ、タンタルの添加により50~90°Cの相変化温度が向上した。これによって、明らかな熱安定性が確認できた。

なお、実施例1-1、実施例1-2、実施例2-1については、熱処理温度がやや低いために、未再結晶組織があったが、存在量が少ないために、特性に影響を与えることはなかった。

## 【0021】

(比較例1-1~3-2)

上記実施例と製造工程は同様とし、Ta添加量は同一であるが、表2に示すように純度、酸素含有量、熱処理温度の条件を変えてターゲットを製造した。これによるターゲット及び成膜特性である初透磁率、最大透磁率、平均結晶粒径、結晶粒径のばらつき、パーティクル量、ユニフォーミティを測定及び観察した。

なお、実施例と同様に、比較例1シリーズはTa量が1.68at%、比較例2シリーズはTa量が3.48at%、比較例3シリーズはTa量が7.50at%である。

この結果、比較例1-1及び1-2は酸素量が多く、純度が低いために、パーティクルの発生が多いという問題があった。比較例1-3及び1-4については熱処理温度が低く過ぎるため、初透磁率及び最大透磁率の向上がなく、また再結晶しないか又は未再結晶組織が多量に存在した。

比較例1-5は最終熱処理温度が高すぎ、平均結晶粒径が粗大化し、ばらつきが大きくなり、ユニフォーミティが悪化した。

## 【0022】

比較例 2-1 及び比較例 2-2 は純度が低く、熱処理温度が低く過ぎるため、初透磁率及び最大透磁率の向上がなく、また再結晶していないか又は未再結晶組織が多量に存在した。パーティクルの発生も多い。

比較例 2-3 及び 2-4 は最終熱処理温度が高すぎ、平均結晶粒径が粗大化し、ばらつきが大きくなり、ユニフォーミティが悪化した。

比較例 3-1 は熱処理温度が低く、初透磁率及び最大透磁率の向上がない。また未再結晶組織が多量に存在し、パーティクルの発生も多かった。

比較例 3-2 は最終熱処理温度が高すぎ、平均結晶粒径が粗大化し、ばらつきが大きくなり、ユニフォーミティが悪化した。

### 【0023】

#### 【発明の効果】

以上に示すように、ニッケルにタンタルを所定量含有するニッケル合金スパッタリングターゲットは、熱的に安定なシリサイド (NiSi) 膜の形成が可能であり、膜の凝集や過剰なシリサイド化が起り難く、またスパッタ膜の形成に際してパーティクルの発生が少なく、ユニフォーミティも良好であり、さらにターゲットへの塑性加工性に富む、特にゲート電極材料 (薄膜) の製造に有用なニッケル合金スパッタリングターゲットを提供できるという著しい効果を有する。

【書類名】 要約書

【要約書】

【課題】 熱的に安定なシリサイド (NiSi) 膜の形成が可能であり、膜の凝集や過剰なシリサイド化が起り難く、またスパッタ膜の形成に際してパーティクルの発生が少なく、ユニフォーミティも良好であり、さらにターゲットへの塑性加工性に富む、特にゲート電極材料 (薄膜) の製造に有用なニッケル合金スパッタリングターゲット及びその製造技術を提供する。

【解決手段】 ニッケルにタンタルを 0.5 ~ 10 at % 含有するニッケル合金スパッタリングターゲット及びガス成分を除く不可避不純物が 100 wt ppm 以下であることを特徴とするニッケル合金スパッタリングターゲット。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-004685
受付番号	50300035028
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 1月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 1月10日
-------	-------------

次頁無



特願 2 0 0 3 - 0 0 4 6 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 1 0 0 7 8 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 2 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

株式会社日鉱マテリアルズ